ÜBER DIE BESTANDTHEILE

DES

RÖMISCH-KAMILLENÖLES.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU STRASSBURG I. E.

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DURCH

JULIUS KÖBIG.

STRASSBURG.

BUCHDRUCKEREI VON J. SCHNEIDER.

1878.

21

ÜBER DIE BESTANDTHEILE

DES

RÖMISCH-KAMILLENÖLES.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU STRASSBURG I. E.

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DURCH

JULIUS KÖBIG.

STRASSBURG.
BUCHDRUCKEREI VON J. SCHNEIDER.
1878.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0111

Die erste Untersuchung über das Römisch-Kamillenöl aus Anthemis nobilis führte Gerhardt[1]) aus. Er brachte das Oel mit gepulvertem Kali zusammen und erhielt eine gallertartige Masse, welche auf Zusatz von Wasser das unveränderte ätherische Oel wieder abschied. Als er jedoch die Gallerte gelinde erwärmte, destillirte ein Kohlenwasserstoff ab, ohne dass eine Gasentwickelung stattfand; im Reaktionsgefäss blieb angelikasaures Kali zurück. Wurde überschüssiges schmelzendes Kali zur Zersetzung angewendet, so entstand unter Wasserstoff-Entwickelung ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, angenehm riechender Kohlenwasserstoff, während jetzt nicht angelikasaures, sondern valeriansaures Kali erhalten wurde. Den Siedepunkt des erwähnten Kohlenwasserstoffes gibt Gerhardt zu 175°, seine Zusammensetzung zu $C_{10}H_8$ an. Ausser diesem Kohlenwasserstoff fand er noch einen sauerstoffhaltigen Körper, welcher bei der Zersetzung mit Kali die Angelikasäure liefert. Er nennt denselben Aldehyd der Angelikasäure und gibt ihm die Formel $C_{10}H_8O_2$. Bei einem Versuche, das Oel mit alhoholischem Kali zu zersetzen, entstand nach Gerhardt nur Valeriansäure.

Chiozza[2]) machte später darauf aufmerksam, dass die von Gerhardt angegebene Verseifung des Römisch-Kamillenöls durch gepulvertes Kali in drei Phasen verlaufe. Zunächst entsteht bei gewöhnlicher Temperatur eine röthliche Gallerte, aus

---

[1]) Ann. ch. phys. (3) XXIV, 96. Ann. Chem. Pharm. LXVII, 235.
[2]) Ann. ch. phys. (3) XXXIX, 435. Ann. Chem. Pharm. LXXXVI, 261.

welcher durch Wasser das unveränderte Oel wieder abgeschieden wird. Bei mässigem Erwärmen tritt plötzlich von selbst rasche Temperatur-Erhöhung ein, und es entwickelt sich Wasserstoff. Wird jetzt das Erwärmen unterbrochen, dann destillirt der neben dem Aldehyd vorhandene Kohlenwasserstoff ab, während die Entwickelung von Wasserstoff ruhig zu Ende geht und angelikasaures Kali zurückbleibt. Wird jedoch weiter erwärmt, so geht die Wasserstoff-Entwickelung heftiger vor sich, indem sich jetzt essigsaures und propionsaures Kali bilden. Die von Gerhardt für Valeriansäure gehaltene Verbindung wurde nun als eine durch Essigsäure verunreinigte Propionsäure erkannt.

Jaffé [1]) bestätigte die citirten Angaben über die Zusammensetzung des Römisch-Kamillenöles und präcisirte die Gerhardt'sche Methode der Verseifung mit gepulvertem Kali zur Darstellung der Angelikasäure durch Aufsuchung der vortheilhaftesten Gewichtsverhältnisse.

Acht Jahre später (1873) publicirte Demarçay [2]) seine Untersuchungen über diesen Gegenstand. Seine Resultate, die in mancher Hinsicht den früher angegebenen widersprechen, sind im Wesentlichen folgende: Bei der Verseifung durch gepulvertes Kali tritt keine Entwickelung von Wasserstoff ein, während das Destillat kein Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemenge von Butyl- und Amylalkohol ist. Die Trennung der einzelnen Bestandtheile des Oeles, welche er, wenn auch nur sehr unvollständig, durch fraktionirte Destillation ausführte, ergab bei 173°—185°, 185°—200° und 200°—250° siedende Fraktionen. Dieselben waren die Butyl- und Amylester der Angelikasäure und Valeriansäure. Zugleich stellte Demarçay fest, dass die Produkte der Verseifung identisch seien, gleichgültig ob man pulveriges oder alkoholisches Kali anwendet.

Fittig und Kopp [3]), welche zur Darstellung der Angelikasäure das Oel verseiften, verfuhren zuerst nach dem von

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. CXXXV 291. Zeitschrift f. Ch. 1865, 695.
[2]) Comptes-rendus LXXVII, 360.
[3]) Ber. d. d. ch. G. IX, 1195.

Jaffé angegebenen Verfahren, fanden aber, dass die Ausbeute an Säure bedeutend grösser sei bei der Anwendung von alkoholischem Kali. Als sie die so erhaltene Säure näher untersuchten, bestand dieselbe nicht nur aus Angelikasäure, wie man früher annahm, sondern aus einem Gemenge derselben mit der isomeren Tiglinsäure und einer geringen Quantität Isobuttersäure. Die Trennung der Säuren wurde durch fraktionirte Destillation ausgeführt und der Schmelzpunkt der Tiglinsäure zu 64,5°—65°, derjenige der Angelikasäure zu 45° bestimmt.

Demarçay [1]) machte nun die interessante Beobachtung, dass die Angelikasäure schon beim Sieden oder bei Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure theilweise in Tiglinsäure übergehe, was auch später durch Fittig und Kopp [2]) bestätigt wurde. Hiernach erschien es zweifelhaft, ob die Tiglinsäure fertig gebildet im Römisch-Kamilleuöl vorkomme, oder ob sich dieselbe erst nachher aus der Angelikasäure gebildet habe. Auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternahm ich, um diese Frage zu entscheiden, nachstehende Untersuchung des Oeles aus Anthemis nobilis.

Gestützt auf die Angabe von Demarçay [1]), dass die Ester der Angelikasäure ohne Zersetzung destilliren, versuchte ich zunächst, die beiden Säuren durch direktes Fraktioniren des Oeles, worin sie als Ester enthalten sind, zu trennen. Das von mir benutzte Oel war aus der Fabrik von Schimmel & Cie in Leipzig und hatte eine dunkelbraune Farbe. Vor der Destillation wurde es sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet. Bei Beginn des Siedens zeigte das Thermometer 140° und stieg gleichmässig bis 180°; von da bis 200° ging der grösste Theil über, ohne jedoch irgend konstanten Siedepunkt zu zeigen. Nach häufig wiederholter Destillation verringerten sich die Portionen 185°—190° und 190°—195° immer mehr, so dass ich in zwei Portionen und zwar unter 190° und über 190° theilen konnte. Unter 190° gelang es endlich, zwei konstant siedende Frak-

[1]) Comptes-rendus LXXXIII, 906.

[2]) Ber. d. d. ch. G. X, 513; H. Kopp, Inaugural-Dissertation. Erlangen 1877.

tionen mit den Siedepunkten 147°—148° und 177°—177,5° zu erhalten. Die Trennung der über 190° siedenden Theile war weit langwieriger, da von 200°—206° das Thermometer lange Zeit stetig stieg. Ich musste schliesslich von ein zu ein Grad, ja von halb zu halb Grad auffangen, um eine Trennung zu ermöglichen. Auf diese Weise erhielt ich denn auch ziemlich konstant bei 200°—201° und 204°—205° siedende Produkte. Ein Dritttheil des Oeles ist über 220° nicht ohne wesentliche Zersetzung flüchtig. Die einzelnen Fraktionen, welche beziehungsweise bei

1) 147°—148°
2) 177°—177,5°
3) 200°—201°
4) 204°—205°

} Quecksilberfaden ganz im Dampf,

5) über 220° nicht ohne Zersetzung

siedeten, wurden nun einzeln der Analyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd unterworfen; dann verseift und die Verseifungs-Produkte ebenfalls näher untersucht. Beim Verseifen benutzte ich stets wässeriges Kali, um die entstehenden Alkohole direkt ohne Beimischung zu erhalten. Ebenso verwendete ich bei Zersetzung des entstandenen Kalisalzes nur ganz verdünnte Schwefelsäure, um zu verhüten, dass die Angelikasäure durch Einwirkung starker Schwefelsäure in Tiglinsäure übergeführt werde. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

1) die erste Fraktion 147°—148° war keine reine Verbindung. Sie war ein Gemenge eines Isobuttersäure-Esters mit einem Kohlenwasserstoffe;
2) 177°—177,5° Angelikasäure-Isobutylester ohne jede Beimengung von Estern der Tiglinsäure;
3) 200°—201° Angelikasäure-Isoamylester mit wenig Tiglinsäure;
4) 204°—205° Tiglinsäure-Isoamylester mit etwas Angelikasäure;
5) der nicht ohne Zersetzung flüchtige Theil lieferte bei der Verseifung Angelikasäure, Tiglinsäure, Hexylalkohol und einen Alkohol von der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Die Quantität der aus den einzelnen Fraktionen erhaltenen Alhohole war jedoch so gering, dass, ausser einer annähernden Siedepunkt-Bestimmung, eine Untersuchung unmöglich war. Glücklicherweise waren zu gleicher Zeit unter Leitung des Herrn Professor Dr. Fittig Untersuchungen über die Säuren des Römisch-Kamillenöles im Gange, zu deren Darstellung grössere Mengen des Oels mit alkoholischem Kali zersetzt wurden. Hierbei wurde nach Beendigung der Verseifung zunächst der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt; dann der Rückstand so lange mit Wasser destillirt, als noch Oeltropfen übergingen. Diese alkoholischen und wässerigen Destillate wurden mir nun freundlichst zur Verfügung gestellt und mir dadurch ermöglicht, die Alkohole in grösserer Quantität rein zu erhalten.

Ich versetzte nun zunächst das alkoholische Destillat mit Wasser, um die gelösten Alkohole des Oeles auszuscheiden. Die ausgeschiedene ölige Schicht vereinigte ich mit der über dem wässerigen Destillat stehenden und trocknete vollständig mit geschmolzenem kohlensaurem Kali. Hierauf unterwarf ich die schwach braungefärbte Flüssigkeit der fraktionirten Destillation, welche leicht und, mit Ausnahme der über 200° siedenden Theile, glatt verlief. Die Fraktionen siedeten bei:

1) 107°—108° Isobutylalkohol;
2) 129°—130° Isoamylalkohol;
3) 152°—153° Hexylalkohol;
4) 213,5°—214,5° Alkohol von der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Untersuchung der einzelnen Bestandtheile des Römisch-Kamillenöles.

I. Fraktion 147°—148° (Quecksilber ganz im Dampf).

Bei der Elementaranalyse kam ich zu keiner den Eigenschaften dieses Antheils entsprechenden Formel. Ich erhielt dabei aus:

1) 0,2005 gr Substanz 0,5135 gr CO_2 und 0,2265 gr H_2O entsprechend 69,84 % C und 12,54 % H;
2) 0,1715 gr Substanz 0,4395 gr CO_2 und 0,1965 gr H_2O entsprechend 69,81 % C und 12,73 % H;
3) 0,2310 gr Substanz 0,5865 gr CO_2 und 0,3201 gr H_2O entsprechend 69,68 % C und 12,59 % H.

Obige Zahlen, aus welchen sich keine rationelle Formel berechnen lässt, weisen schon von vornherein darauf hin, dass diese Fraktion ein Gemenge zweier oder mehrerer Verbindungen von annähernd gleicher Siedetemperatur ist. Zur weiteren Bestätigung dieser Annahme kochte ich die Flüssigkeit 8 Stunden lang mit starker Kalilauge und destillirte. Das wässerige Destillat enthielt kleine Oeltropfen, die sich an der Oberfläche zu einer öligen Schicht von dem Terpentinöl ähnlichem Geruche sammelten, während die klare wässerige Flüssigkeit schwach alkoholisch roch. Die weitere Untersuchung der Oelschicht sowohl als des im Wasser etwa gelösten Alkohols war jedoch der zu geringen Quantität wegen nicht möglich.

Die im Destillations-Gefässe zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemacht und destillirt, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Die im Wasser vollständig gelöste Säure wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Nach dem Erkalten krystallisirten lange Prismen vom Habitus des isobuttersauren Kalks aus, welche zwischen Filtrirpapier getrocknet zuerst zur Bestimmung des Krystallwassers auf 100°—105° erhitzt wurden. Hierauf löste ich in Wasser und fällte zur Kalkbestimmung mit oxalsaurem Ammoniak. Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel

$$(C_4H_7O_2)_2\,Ca + 5\,H_2O.$$

0,1355 gr lufttrockenes Salz verloren bei 100°—105° 0,0408 gr H_2O entsprechend 30,11 % H_2O.

0,1355 gr Salz lieferten 0,0245 gr CaO entsprechend 18,08 % CaO.

	Berechnet:		Gefunden:
C_8	96		
H_{14}	14		
O_3	48		
CaO	56	18,42 %	18,08
$5\,H_2O$	90	29,60 %	30,11
	304		

Demnach scheint diese Fraktion aus einem Gemenge eines Esters der Isobuttersäure (Isobuttersäure-Isobutylester Sdp 149°?) mit einem den Terpenen verwandten Kohlenwasserstoffe zu bestehen.

II. Fraktion 177°—177,5° (Quecksilber ganz im Dampf).

Diese leicht bewegliche, angenehm nach Kamillen riechende Flüssigkeit lieferte bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

1) 0,2305 gr Substanz gaben 0,5810 gr CO_2 und 0,2075 gr H_2O entsprechend 68,70 % C und 10,00 % H;
2) 0,2140 gr Substanz gaben 0,5390 gr CO_2 und 0,1975 gr H_2O entsprechend 68,68 % C und 10,23 % H.

Verglichen mit der Formel $C_5H_7OOC_4H_9$ des Angelikasäure-Butylesters:

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_9	108	69,23	68,70	68,68
H_{16}	16	10,25	10,00	10,23
O_2	32	20,52		
	156	100,00		

Bei der Verseifung verfuhr ich in der oben angegebenen Weise, indem ich zunächst mit wässeriger starker Kalilauge so lange kochte, bis der ursprüngliche charakteristische Geruch nach Kamillen vollständig verschwunden war. Nun wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Das erste Destillat enthielt Oeltropfen, die sich jedoch in der späteren klaren wässerigen Flüssigkeit beim Umschütteln völlig lösten. Auf den Zusatz von viel kohlensaurem Kali schied sich der Alkohol wieder aus und wurde abgehoben. Die mit Pottasche gesättigte Lösung wurde von Neuem der Destillation unterworfen, aus dem Destillat der Alkohol durch kohlensaures Kali abgeschieden und mit dem vorher erhaltenen vereinigt. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem kohlensaurem Kali ging derselbe vollständig bei 100^0-105^0 (uncorr.) über. Sein Siedepunkt ist 107^0-108^0 (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, unterwarf ich den Alkohol zunächst der Elementaranalyse, welche zu der Formel $C_4H_{10}O$ des Butylalkohols führte.

1) 0,1980 gr Substanz gaben 0,4710 gr CO_2 und 0,2375 gr H_2O entsprechend 64,87 % C und 13,32 % H;
2) 0,1890 gr Substanz gaben 0,4475 gr CO_2 und 0,2305 gr H_2O entsprechend 64,57 % C und 13,55 % H.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_4	48	64,86	64,87	64,57
H_{10}	10	13,51	13,32	13,55
O	16	21,63		
	74	100,00		

Ich oxydirte nun mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und destillirte nach beendigter Reaktion mit Wasserdämpfen ab. Die ersten Tropfen der übergehenden Flüssigkeit waren trübe von ausgeschiedenen Säuretröpfchen. Bald jedoch wurde das Destillat klar, indem sich die Säure in überschüssigem Wasser löste. Die stark saure Flüssigkeit digerirte ich mit kohlensaurem Kalk und dampfte zur Krystallisation ein. Beim Erkalten erhielt ich lange Prismen von isobuttersaurem Kalk.

0,2575 gr lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen bei 100°—105° 0,0770 gr H_2O entsprechend 29,90 % H_2O und gaben 0,470 gr CaO entsprechend 18,25 % CaO.

Berechnet:			Gefunden:
C_8	96		
H_{14}	14		
O_3	48		
CaO	56	18,42 %	18,25
5 H_2O	90	29,60 %	29,90
	304		

Somit ist durch Zusammensetzung, Siedepunkt und die Bildung von Isobuttersäure der Beweis geliefert, dass bei der Verseifung Isobutylalkohol entstanden ist.

Zur Abscheidung der aus dieser Fraktion gebildeten Säure wurde die alkalische Flüssigkeit, aus welcher der Isobutylalkohol abdestillirt war, mit ganz verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und destillirt. Dabei achtete ich stets darauf, dass genügend Wasser vorhanden sei, damit die Angelikasäure nicht durch zu starke Schwefelsäure in die isomere Tiglinsäure übergeführt werde. Schon in der Kühlerröhre schieden sich Krystalle aus, welche abfiltrirt und erst zwischen Papier und dann über Schwefelsäure getrocknet genau den Schmelzpunkt 45° der Angelikasäure zeigten. Das klare starksaure Filtrat wurde mit kohlensaurem Kalk behandelt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach einiger Zeit begann es sich durch ausgeschiedenes Salz zu trüben; beim Erkalten indessen wurde die Lösung wieder völlig klar. Ich liess nun die concentrirte Lösung einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen,

worauf die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen erstarrte. Die daraus vermittelst Salzsäure ausgeschiedene Säure wurde sofort fest und schmolz genau bei 45°.

In dieser Portion des Oeles vom Siedepunkt 177°—177,5° hatte ich also nur Angelikasäure-Isobutylester ohne jede Beimengung von Tiglinsäure. Zugleich aber hatte ich auch die Gewissheit erlangt, dass bei den angeführten Vorsichtsmassregeln die Angelikasäure nicht in die isomere Säure übergehe.

III. Fraktion 200°—201° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Die Elementaranalyse dieses ziemlich dickflüssigen, betäubend nach Kamillen riechenden Oeles ergab die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ des Angelikasäure-Amylesters:

1) 0,1415 gr Substanz gaben 0,3655 gr CO_2 und 0,1365 gr H_2O entsprechend 70,44 % C und 10,71 % H;
2) 0,2215 gr Substanz gaben 0,5710 gr CO_2 und 0,2155 gr H_2O entsprechend 70,32 % C und 10,81 % H.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{10}	120	70,58	70,44	70,32
H_{18}	18	10,58	10,71	10,81
O_2	32	18,84		
	170	100,00		

Da ich beim Verseifen der vorhergehenden Fraktion am Rückflusskühler durch das starke Stossen der alkalischen Flüssigkeit beträchtlichen Verlusten ausgesetzt war, änderte ich das Verfahren in der Weise ab, dass ich den Ester mit dem gleichen Volum Wasser und dem doppelten Gewicht an festem Kalihydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmte. Nach eintägigem Erwärmen war alles Oel zersetzt und die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Ich spülte nun mit viel Wasser in einen Kolben über und destillirte. Mit dem Wasser ging ein in demselben unlösliches Oel über, welches abgehoben und mit geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet wurde; dasselbe destillirte zwischen 130°—135° (uncorr.). Den Siedepunkt

dieses Alkohols fand ich zu 129°—130° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_5H_{12}O$.

1) 0,1652 gr Substanz gaben 0,4130 gr CO_2 und 0,2040 gr H_2O entsprechend 68,18 % C und 13,72 % H;
2) 0,2040 gr Substanz gaben 0,5095 gr CO_2 und 0,2525 gr H_2O entsprechend 68,11 % C und 13,75 % H.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_5	60	68,18	68,18	68,11
H_{12}	12	13,65	13,72	13,75
O	16	18,17		
	88	100,00		

Durch Formel und Siedepunkt ist dieser Alkohol genügend als der gewöhnliche Gährungs-Amylalkohol charakterisirt. Gegen polarisirtes Licht verhält er sich vollständig indifferent.

Die Lösung der Kaliseife, aus welcher der Amylalkohol abdestillirt war, wurde mit ganz verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen schieden sich im Kühlrohr Krystalle von Angelikasäure (Schmelzpunkt 45°) aus, während das stark saure wässerige Destillat am Boden des Gefässes ölige Tropfen eines Gemenges von Angelikasäure und Tiglinsäure absetzte. Zur Trennung derselben digerirte ich das ganze Destillat mit kohlensaurem Baryt und concentrirte auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisirte das tiglinsaure Baryum in kleinen, zu warzigen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Die daraus mit Salzsäure ausgeschiedene Säure wurde sofort fest und schmolz bei 65°. Die Mutterlauge krystallisirte nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einem krystallinischen Aggregat von angelikasaurem Baryum. Die abgeschiedene Säure hatte den Schmelzpunkt 45°.

Da die Menge der Angelikasäure bei weitem vorwiegend war, so hatte ich offenbar einen Isoamylester der Angelikasäure, welchem eine geringe Quantität des Tiglinsäure-Isoamylesters beigemengt war. Diese Annahme wird noch bestätigt durch die Angabe von Demarçay [1]), welcher den Siedepunkt des

[1]) Comptes-rendus LXX, 360.

Angelikasäure-Isoamylesters zu 198°—200° fand. Die Trennung des letzteren von dem isomeren Tiglinsäureester war nicht wohl vollständig auszuführen, da die Differenz der Siedepunkte nur 4 Grade beträgt. Derselbe ist enthalten in der

IV. Fraktion 204°—205° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Die Elementaranalyse gab genau die nämlichen Resultate, wie bei der vorigen Verbindung; auch waren die beiden Ester weder durch ihren Geruch noch durch ihr äusseres Ansehen zu unterscheiden.

1) 0,240 gr Substanz gaben 0,6195 gr CO_2 und 0,2305 gr H_2O entsprechend 70,39 % C und 10,67 % H;
2) 0,2665 gr Substanz gaben 0,6885 gr CO_2 und 0,2550 gr H_2O entsprechend 70,45 % C und 10,63 % H.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{10}	120	70,58	70,39	70,45
H_{18}	18	10,58	10,67	10,63
O_2	32	18,84		
	170	100,00		

Bei der Verseifung verfuhr ich in der oben angegebenen Weise, indem ich den Ester mit festem Aetzkali und Wasser in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzte. Der gebildete Alkohol war in Wasser unlöslich und siedete bei 130°—135° und ist identisch mit dem eben beschriebenen bei 129°—130° (Quecksilber ganz im Dampf) siedenden Amylalkohol.

Die Säure, welche beim Destilliren mit Wasserdämpfen nicht krystallisirt, sondern in Oeltropfen erhalten wurde, neutralisirte ich mit kohlensaurem Baryt. Durch fraktionirte Krystallisation erhielt ich eine relativ grosse Menge von tiglinsaurem Baryum, während schliesslich nur wenig angelikasaures Baryum zurückblieb. Die mit Salzsäure aus den Baryumsalzen abgeschiedenen Säuren schmolzen beziehungsweise bei 65° und 45°. Hiernach hatte ich also jetzt den Tiglinsäure-Isoamylester, dem wenig des bei 200° siedenden Angelikasäure-Isoamylesters beigemengt war.

V. Ueber 220° nicht ohne Zersetzung flüchtige Bestandtheile des Kamillenöles.

Die dicke dunkelbraune Flüssigkeit schloss ich mit Aetzkali und Wasser in zugeschmolzenen Röhren ein und erhitzte im Wasserbade, bis die Masse nach dem Erkalten vollständig erstarrte. Dann verdünnte ich mit Wasser und destillirte. Den Destillationsrückstand filtrirte ich von einem braunen harzigen Körper ab und fand nach der Zersetzung mit Schwefelsäure sowohl Angelikasäure als Tiglinsäure.

Mit den Wasserdämpfen war ein Oel übergegangen, welches nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali sich beim Fraktioniren zerlegte in einen bei 152°—153° und einen zweiten bei 213,5°—214,5° siedenden Alkohol.

1) Alkohol vom Siedepunkt 152°—153° (Quecksilber ganz im Dampf).

Derselbe ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser nicht löslich, von starkem Geruche. Sein specifisches Gewicht bei 15° C ist 0,8295.

Pyknometer mit Wasser . . .	4,7115
Pyknometer leer	2,7849
Wasser	1,9266
Pyknometer mit Alkohol . .	4,3831
Pyknometer leer	2,7849
Alkohol	1,5982

Specifisches Gewicht = 1,5982 : 1,9266 = 0,8295 bei 15° C.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_6H_{14}O$ eines Hexylalkohols:

1) 0,2460 gr Substanz gaben 0,6362 gr CO_2 und 0,3087 gr H_2O entsprechend 70,53 % C und 13,94 % H;
2) 0,2200 gr Substanz gaben 0,5680 gr CO_2 und 0,2720 gr H_2O entsprechend 70,41 % C und 13,72 % H.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.
C_6	72	70,58	70,53	70,41
H_{14}	14	13,72	13,94	13,72
O	16	15,70		
	102	100,00		

Ich oxydirte nun mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und destillirte mit Wasserdämpfen ab. Das vollkommen klare Destillat reagirte stark sauer und wurde bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Das erhaltene Kalksalz ist in kaltem Wasser leicht löslich, in heissem etwas weniger, wesshalb sich die Lösung beim Eindampfen trübte, beim Erkalten jedoch wieder klar wurde. Im Exsiccator krystallisirte es in kleinen seideglänzenden Schuppen ohne Krystallwasser. Die Analyse der Krystalle stimmt auf die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2$ Ca des wasserfreien capronsauren Kalks.

1) 0,3600 gr lufttrockenes Salz in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt gaben 0,077 gr CaO entsprechend 20,97 % CaO;
2) 0,3503 gr bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0735 gr CaO entsprechend 20,69 % CaO.

Die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2$ Ca

	Verlangt:			Gefunden: 1.	2.
C_{12}	144				
H_{22}	22				
O_3	48				
CaO	56	20,74 % CaO		20,97	20,69
	270				

Die Löslichkeitsbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine gesättigte Lösung des Salzes über Schwefelsäure so lange stehen blieb, bis bei 15° C eine reichliche Ausscheidung von Krystallen eingetreten war. Die Mutterlauge wurde durch ein getrocknetes Filter direkt in einen gewogenen Tigel filtrirt, der letztere schnell bedeckt und gewogen. Die gewogene

Lösung spülte ich in ein Becherglas über und fällte den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Aus der gefundenen Kalkmenge berechnete ich dann rückwärts die Menge des gelöst gewesenen capronsauren Salzes.

4,6092 gr bei 15° gesättigte Lösung lieferte 0,1578 gr CaO entsprechend 0,7608 gr $(C_6H_{11}O_2)_2$ Ca oder 1 Gewichtstheil $(C_6H_{11}O_2)_2$ Ca verlangt zur Lösung 5,05 Theile Wasser von 15° C.

Die Constitution dieses Hexylalkohols näher festzustellen, war mit der geringen Menge, die mir zu Gebote stand, nicht möglich. Es scheint derselbe auch mit keinem der bis jetzt genauer untersuchten identisch zu sein.

2) der zweite aus den über 220° nicht ohne Zersetzung flüchtigen Antheilen des Oeles erhaltene Alkohol vom Siedepunkt 213,5°—214,5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) ist eine dicke farblose Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Bei der Destillation zersetzt er sich theilweise und geht in höher siedende Körper über, indem er sich braun färbt. Die empirische Formel ist $C_{10}H_{16}O$. Um die Zersetzung beim Destilliren zu vermeiden, musste ich im luftverdünnten Raume fraktioniren; und in der That erhielt ich erst bei einem Drucke von nur 300^{mm} ein Destillat, welches bei der Analyse Zahlen lieferte, die gut auf obige Formel stimmten. Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate vor und nach der Destillation im luftverdünnten Raume:

Nach der Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck.

1) 0,260 gr Substanz gaben 0,744 gr CO_2 und 0,253 gr H_2O entsprechend 78,04 % C und 10,81 % H;
2) 0,2585 gr Substanz gaben 0,742 gr CO_2 und 0,2505 gr H_2O entsprechend 78,28 % C und 10,76 % H.

Nach der Destillation bei 300^{mm} Druck.

3) 0,261 gr Substanz gaben 0,7560 gr CO_2 und 0,2520 gr H_2O entsprechend 78,99 % C und 10,72 % H;
4) 0,2005 gr Substanz gaben 0,5795 gr CO_2 und 0,1925 gr H_2O entsprechend 78,82 % C und 10,66 % H.

	Berechnet:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{10}	120	78,94	78,04	78,28	78,99	78,82
H_{16}	16	10,53	10,81	10,76	10,72	10,66
O	16	10,53	Destillirt bei gewöhnl. Atmosphärendruck.		Destillirt bei 300mm Druck.	
	152	100,00				

Da dieser Körper im ursprünglichen Oele nicht in freiem Zustande vorhanden war, so lag die Vermuthung nahe, dass derselbe ein Alkohol und im Oele als Ester enthalten sei. Um dies zu constatiren, erwärmte ich mit Essigsäureanhydrid zur Bildung eines Essigesters mehrere Stunden lang am Rückflusskühler und fraktionirte. Auf diese Weise erhielt ich ein Produkt, welches bei 232°—238° siedete, allein sowohl der geringen Quantität wegen als auch wegen leichter Zersetzlichkeit beim Sieden nicht bis zum ganz konstanten Siedepunkt fraktionirt werden konnte. Ich fing in 3 Portionen und zwar von

232°—234° I.,
234°—236° II.,
236°—238° III.

auf und analysirte jede für sich. War nun der Körper $C_{10}H_{16}O$ ein Alkohol von der Form $C_{10}H_{15}OH$, so musste ich nun Zahlen erhalten, welche für die Formel $C_{10}H_{15}O$ (C_2H_3O) stimmten. In der That zeigen dieselben mit der Theorie genügend übereinstimmend Werthe.

I. (232°—234°) 0,2448 gr Substanz gaben 0,6615 gr CO_2 und 0,2155 gr H_2O entsprechend 73,69 % C u. 9,37 % H;
II. (234°—236°) 0,1690 gr Substanz gaben 0,4605 gr CO_2 und 0,1410 gr H_2O entsprechend 74,15 % C u. 9,26 % H;
III. (236°—238°) 0,2850 gr Substanz gaben 0,7735 gr CO_2 und 0,2210 gr H_2O entsprechend 74,01 % C u. 9,31 % H.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O$ (C_2H_3O):			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	74,22	73,69	74,15	74,01
H_{18}	18	9,27	9,37	9,26	9,31
O_2	32	16,51			
	194	100,00			

Ich versuchte nun die Oxydationsprodukte dieses Alkohols zu studiren. Als Oxydationsmittel wendete ich zuerst chromsaures Kali und Schwefelsäure an; die Einwirkung war jedoch zu energisch, so dass der Körper vollständig verbrannt wurde. Ein zweiter Versuch mit concentrirter Salpetersäure misslang ebenfalls, indem sich unter heftiger Gasentwickelung ein brauner harziger Körper bildete.

Verdünnte Salpetersäure (1 Theil starke Salpetersäure auf 2 Theile Wasser) dagegen wirkte nur langsam ein. Nach zweitägigem Kochen war alles Oel verschwunden und die Flüssigkeit ganz klar geworden. Ich verdünnte nun stark und destillirte unter häufiger Erneuerung des Wassers ab. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und auf ein kleines Volum eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich eine anfangs noch gelbgefärbte Säure aus, welche durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von anhängenden Nitrokörpern befreit wurde. Jetzt schied sie sich aus der Lösung in heissem Wasser in völlig weissen Krystallen ab. Dieselben wurden getrocknet durch Stehen über Schwefelsäure. Sie schmolzen bei 175°—176° und sublimirten bei höherer Temperatur; in kaltem Wasser waren sie ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Die entstandene Säure war danach unzweifelhaft Para-Toluylsäure. Leider konnte ich weder bei dieser noch bei den andern durch Oxydation erhaltenen Säuren eine Analyse machen, da es mir an Material fehlte.

Die salpetersaure Lösung, aus welcher die Toluylsäure abdestillirt war, liess beim Eindampfen ein krystallinisches Pulver fallen, das in kaltem und in heissem Wasser sich nicht, wohl aber in Sodalösung unter Aufbrausen löste. Ueber 300° sublimirte diese Säure, ohne vorher zu schmelzen. Sie charakterisirte sich dadurch als das sekundäre Oxydationsprodukt der Toluylsäure die Terephtalsäure.

Eine dritte in Wasser leicht lösliche Säure konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten.

Nach seinen Oxydationsprodukten scheint dieser Alkohol $C_{10}H_{16}O$ in naher Beziehung zum Terpentinöl zu stehen. Ebenso

zeigt er in mancher Hinsicht Analogien mit den von C. R. A. Wright[1]) dargestellten Verbindungen von der gleichen Zusammensetzung, dem Myristicol aus Muskatnussöl und dem Absinthol aus dem Oele von Artemisia absinthium. Dieselben bedürfen jedoch ebenso wie der oben beschriebene Alkohol aus dem Römisch-Kamillenöl noch weiterer eingehender Untersuchungen.

---

[1]) Journal of the ch. S. 1873, 549 und 686, und ebenda 1874, 317.